

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-348719

(P2000-348719A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	5 H 0 0 3
	4/02		D 5 H 0 1 4
	10/40	10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-155648

(22) 出願日 平成11年6月2日 (1999. 6. 2)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 畑ヶ 真次

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 井本 浩

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

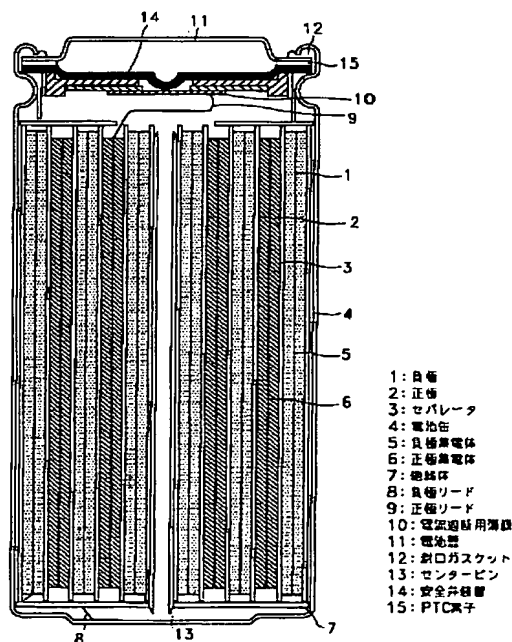
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高率充電時において負極表面上でのリチウムの析出が無く、優れた高率充放電特性を持つ。

【解決手段】 リチウムのドーブ・脱ドーブが可能な黒鉛を活性物質とする負極材料を含む負極1と、リチウムを含む正極2と、非水電解液とを有し、上記負極材料は、DBP吸油量が70ml/100g以上であるカーボンブラックを0.05重量%以上、5重量%以下の範囲で含有する。



- 1: 負極
- 2: 正極
- 3: セパレータ
- 4: 電解液
- 5: 負極集電体
- 6: 正極集電体
- 7: 絶縁体
- 8: 負極リード
- 9: 正極リード
- 10: 電解液用導管
- 11: 電池蓋
- 12: 開口ガスケット
- 13: センターピン
- 14: 安全弁機構
- 15: PTC素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムのドーブ・脱ドーブが可能な黒鉛を活物質とする負極材料を含む負極と、

リチウムを含む正極と、

非水電解液とを有してなる非水電解液二次電池において、

上記負極材料は、ジブチルフタレート吸油量が70ml/100g以上であるカーボンブラックを0.05重量%以上、5重量%以下の範囲で含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 上記カーボンブラックは、嵩密度が0.03g/cm³以上、0.4g/cm³以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素材料を負極材料に用いる非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の電子技術のめざましい進歩は、電子機器の小型化・軽量化を次々と実現させている。それに伴い、ポータブル用電源としての電池に対しても、ますます小型・軽量かつ高エネルギー密度の要求が高まっている。

【0003】従来、一般用途の二次電池としては、鉛電池、ニッケル・カドミウム電池等の水溶液系電池が主流であった。鉛電池、ニッケル・カドミウム電池等のサイクル特性はある程度満足できるが、電池重量やエネルギー密度の点では満足できる特性とはいえなかった。

【0004】最近、リチウム単体あるいはリチウム合金を負極に用いた非水電解液二次電池が、盛んに研究開発されている。この非水電解液二次電池は、放電電圧の高いLiC₆O₂に代表されるLi含有複合酸化物を正極材料に用いることで高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、軽量という優れた特性を有する。

【0005】しかしながら、リチウム単体あるいはリチウム合金を負極材料に用いた非水電解液二次電池では、充電に伴い、負極にリチウムのデンドライト状結晶が析出する。このリチウムのデンドライト状結晶は、成長して正極に到達するので、内部ショートが起きてしまう。また、実用的な急速充電は、リチウムのデンドライト状の結晶生成につながるもので不可能である。上述の欠点のため、リチウム単体あるいはリチウム合金を負極材料とした非水電解液二次電池の実用化は、難しいとされている。

【0006】そこで、負極にリチウムを析出させずに、酸化物や炭素等の層状化合物中にリチウムイオンを取り込むことができる、いわゆるリチウムイオン二次電池が注目されている。リチウムイオン二次電池は、例えば炭素材料などの負極材料層間へのリチウムのドーブ・脱ドーブを負極反応に利用するものである。リチウムイオン

二次電池では、充電時において負極上にリチウムのデンドライト状結晶の析出は見られず、良好な充放電サイクル特性を示す。

【0007】ところでリチウムイオン二次電池において、負極材料として実用化された炭素材料には、コークスやガラス状炭素などの難黒鉛化性炭素材料や結晶構造が発達した高結晶性炭素材料の黒鉛類等が挙げられる。高結晶性炭素材料の黒鉛類は、結晶性の低い難黒鉛化性炭素材料に比べて真密度が高い。高結晶性炭素材料の黒煙類を負極活物質として使用すると、電極充填密度が高く、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池を設計することが可能になる。

【0008】高結晶性炭素材料の黒鉛類を負極活物質とするリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度を有するとともに放電カーブが平坦であるため、電子機器での電圧変換に際してエネルギーロスが無いといった長所も有する。

【0009】しかし、高結晶性炭素材料の黒鉛類は、これまで非水電解液の主溶媒として汎用されている炭酸プロピレン（以下、PCという。）を分解する。そこで、PCの代わりに炭酸エチレン（以下、ECという。）を主溶媒として用いることにより、このような不都合が解消され、高結晶性炭素材料の黒鉛類で構成される負極と、ECを主溶媒とする非水電解液とを組み合わせたリチウムイオン二次電池が実用化されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】高い真密度を持つ高結晶性炭素材料の黒鉛類を負極活物質としてなる負極では、電極充填性が高められる。しかし、充放電に際してリチウムイオンの拡散が遅いため、負極内部で分極を生じやすい。このため、比較的重負荷で充放電を行うと、分極により生じる過電圧により負極電位がリチウム電位よりも低くなるため、負極の表面にリチウムが析出する。そこで、負極活物質粒界に存在する限られた隙間でのリチウムイオン伝導を、充放電の際により速やかにすることが望まれている。

【0011】本発明は、このような従来の実状に基づいて提案されたものであり、負極内部でのより円滑なリチウムイオンの拡散を得ることで負極の内部抵抗を削減し、高率充電時においても負極表面上でのリチウム析出を抑制することを目的とし、高率充放電特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明の非水電解液二次電池は、リチウムのドーブ・脱ドーブが可能な黒鉛を活物質とする負極材料を含む負極と、リチウムを含む正極と、非水電解液とを有し、上記負極材料は、ジブチルフタレート給油量（以下、DBP吸油量とする。）が70ml/100g以上であるカーボンブラックを0.05重量%以上、5重量

%以下の範囲で含有することを特徴とする。

【0013】以上のように構成された本発明に係る非水電解液二次電池では、導電性と保液性に優れたカーボンブラックが負極に含まれることにより、負極における電解液の保液性が高まるので、負極活物質である黒鉛の粒子間において円滑なリチウムイオン拡散を得ることが可能となる。これにより、負極内部での分極を防ぐことが可能となるので負極の内部抵抗が削減されて、負極活物質である黒鉛に対するリチウムのドーブ・脱ドーブをスムーズにすることができるので、高率充電時において負極表面上へのリチウムの析出を抑制することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る非水電解液二次電池の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0015】本発明に係る非水電解液二次電池は、いわゆるリチウムイオン二次電池であり、図1に示すように、リチウムのドーブ・脱ドーブが可能な黒鉛を活物質とする負極材料を含む帯状の負極1とリチウムを含む帯状の正極2とを、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ3を介して密着状態で巻回した巻層体が、電池缶4の内部に装填されてなる。

【0016】上記負極1は、負極集電体5と、負極材料および結着剤からなる負極合剤を負極集電体5上に塗布することにより形成される負極活物質層とからなる。上記正極2は、正極集電体6と、正極活物質および結着剤からなる正極合剤を正極集電体6上に塗布することにより形成される正極活物質層とからなる。

【0017】上記巻層体が収納される電池缶4の底部には、不用意な短絡を防止するために絶縁板7が挿入されている。そして負極1の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード8の一端が負極1に圧着され、他端が電池缶4に溶接されている。これにより、電池缶4は負極1と導通をもつこととなり、非水電解液二次電池の外部負極となる。また、正極2の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード9の一端が正極2に取り付けられ、他端が電流遮断用薄板10を介して電池蓋11と電氣的に接続されている。この電流遮断用薄板10は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋11は正極2と導通をもつこととなり、非水電解液二次電池の外部正極となる。

【0018】上記電池缶4の中には非水電解液が注入される。この非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解させて調製されるものである。また、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasket 12を介して電池缶4をかしめることにより、電池蓋11が固定されて円筒型の非水電解質電池が作製される。なお、この非水電解液二次電池においては、図1に示すように、負極リード8および正極リード9に接続するセンターピン13が設けられておりとともに、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったと

きに内部の気体を抜くための安全弁装置14および電池内部の温度上昇を防止するためのPTC素子15が設けられている。

【0019】上記構成を有する非水電解液二次電池において、負極1を構成する負極活物質層は、負極活物質である黒鉛およびカーボンブラックからなる負極材料と結着剤とからなる負極合剤を、負極集電体5上に塗布した後、乾燥したものである。

【0020】負極材料を構成するカーボンブラックは、負極材料中の黒鉛に対し、0.05重量%以上、5重量%以下の範囲で含有する。カーボンブラックの混合量が0.05重量%より少ない場合には、負極活物質である黒鉛の粒子間に円滑なリチウムイオン拡散を得るのに必要な電解液が十分に保液されないため、負極表面にリチウムが析出する虞がある。また、カーボンブラックの混合量が5重量%より多い場合には、負極材料中の黒鉛の充填量が低下するため、電池の容量が低下してしまう虞がある。

【0021】従って、カーボンブラックの混合量を0.05重量%以上、5重量%以下の範囲とすることで、負極活物質である黒鉛の粒子間において円滑なリチウムイオン拡散を得るのに必要な電解液が十分に保液される。また、高い電池容量を持たせるために必要な負極材料中の黒鉛の充填量を、満たすことになる。

【0022】負極材料を構成するカーボンブラックは、DBP吸油量が70ml/100g以上であるカーボンブラックを使用する。DBP吸油量が70ml/100gより少ないカーボンブラックは電解液の保液力が弱いので、高率充放電時において、負極内部でリチウムイオン拡散を促進させるほどの効果が得られない虞がある。

【0023】従って、負極材料を構成するカーボンブラックは、DBP吸油量が70ml/100g以上であるカーボンブラックを使用することで、高率充放電時において、負極内部でのリチウムイオン拡散を促進させる効果を示すために必要な量の電解液を、十分に保液することができる。

【0024】なお、DBP吸油量とは、カーボンブラックにジブチルフタレートを少しずつ加え、練り合わせながらカーボンブラックの状態を観察し、バラバラに分散した状態から一つの塊をなす点を見いだしたときのジブチルフタレートの添加量を意味する。

【0025】また、カーボンブラックの嵩密度は0.03g/cm³以上、0.4g/cm³以下であることが好ましい。カーボンブラックの嵩密度が0.03g/cm³より低い場合には、負極電極の体積密度が上がらないため電池容量が低下してしまう虞がある。また、カーボンブラックの嵩密度が0.4g/cm³より多い場合には、カーボンブラックの添加重量に対する体積は小さくなるので、負極活物質である黒鉛の粒子間の空間をカーボンブラックが充填するに至らず、負極内部でのリチウ

μイオン拡散を促進させる効果が得られない虞がある。

【0026】従って、カーボンブラックの嵩密度を0.03 g/cm³以上、0.4 g/cm³以下とすることで、負極活物質である黒鉛の粒子間の空間を十分に充填させて負極内部でのリチウムイオン拡散を促進させること、および負極電極の体積密度を上げて電池容量を増加させることができる。

【0027】上記カーボンブラックは、使用する原料、製法等により分類される。一般的には製法で分類され、原料炭化水素の熱分解か不完全燃焼か何れかに大別され、さらに原料の種類により細分化される。熱分解法としてはサーマル法とアセチレン分解法とがあり、不完全燃焼法としてはコンタクト法、ランプ・松煙法、ガスファーンネス法およびオイルファーンネス法とがある。上記製法により生成されるカーボンブラックの具体例としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラックおよびファーンネスブラックが挙げられる。

【0028】一方、負極材料を構成する黒鉛は結晶性が高く、真密度が2.1 g/cm³以上であることが好ましい。

【0029】負極材料となる黒鉛の出発原料は、代表的なものとして石炭やピッチが挙げられる。ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油などの高温熱分解で得られるタール系、アスファルト等から蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合などの操作によって得られるものや、その他も木材乾留時に生成するピッチなどが挙げられる。さらにピッチを生成する出発原料としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3, 5-ジメチルフェノール樹脂などの高分子化合物を出発原料とするのも可能である。

【0030】これら石炭、ピッチ、高分子化合物は、炭素化の途中最高400℃程度で液状で存在し、この温度で保持することにより芳香環同士が縮合、多環化して積層が配向した状態となる。その後、500℃程度以上の温度になると固体の炭素前駆体すなわちセミコークスを形成する。このような過程は液相炭素化過程と称され、易黒鉛化性炭素の典型的な生成過程である。

【0031】その他、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その他の誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）、あるいは混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、さらにはその誘導体も出発原料として使用可能である。

【0032】所望の負極活物質となる黒鉛を生成するためには、上記の有機材料を出発原料として、窒素などの

不活性ガス気流中において温度300～700℃で炭化した後、不活性ガス気流中において昇温速度1～100℃/分、到達温度900～1500℃、保持時間0～30時間程度の条件で仮焼し、さらに2000℃以上、好ましくは2500℃以上で熱処理する。場合によっては炭化や仮焼操作は省略してもよい。

【0033】負極1を構成する負極集電体5としては、銅箔等の金属箔が用いられる。

【0034】負極合剤の結着剤としては、通常この種の電池の負極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができる。

【0035】次に、正極2を構成する正極活物質層は、正極活物質および結着剤からなる正極合剤を正極集電体6上に塗布し、乾燥したものである。

【0036】正極活物質として好適であるものは、特に限定されない。とはいえ、充分な量のリチウムを含んでいることが好ましく、例えば一般式LiMO₂（ただしMは、Co、Ni、Mn、Fe、Al、V、Tiの少なくとも1種を表す。）で表されるリチウムと遷移金属とからなる複合金属酸化物や、リチウムを含んだ層間化合物等が挙げられる。

【0037】正極2を構成する正極集電体6としては、アルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【0038】正極合剤の結着剤としては、通常この種の電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができる。

【0039】次に、非水電解液は、非水溶媒と電解質とからなる。

【0040】非水溶媒の主溶媒としては、本発明のように負極1に黒鉛を用いる場合には、比較的誘電率が高く、黒鉛類によって分解されにくいECを用いることが前提となる。さらに、導電率を向上させて電流特性を改善するために、複数の低粘度溶媒をECに添加する。また、ECの水素原子をハロゲン元素で置換した構造の化合物も、非水電解液の主溶媒として好適である。

【0041】上記ECに添加する低粘度溶媒としては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の対称あるいは非対称の鎖状炭酸エステルや、プロピオン酸メチルやプロピオン酸エチル等のカルボン酸エステル、またリン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステルが使用可能であり、さらに2種以上を混合することも可能である。

【0042】一方、PCのように黒鉛類と反応性があるものは、主溶媒としてのEC、またはECの水素原子をハロゲン元素で置換した構造の化合物に対して、その一部を第二成分溶媒で置換することにより、非水電解液の溶媒として良好な特性が得られる。

【0043】その第二成分溶媒としては、PC、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1, 2-ジメ

トキシエタン、1, 2-ジエトキシメタン、γ-ブチロラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチルー1, 3-ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン等が使用可能である。

【0044】非水電解液を構成する電解質としては、この種の電池に用いられるものであれば、いずれも使用可能である。例えば LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 、 LiBr 等があげられ、なかでも LiPF_6 が好ましい。

【0045】次に、電池ケースを構成する電池缶4と電池蓋11との材質としては、鉄、ニッケル、ステンレス、アルミニウム、チタン等が挙げられる。電池作動上において、非水電解液中で電気化学的な腐食が起こる場合には、電池ケースに対し、ニッケル等でメッキを施すことにより使用可能となる。

【0046】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではないことは言うまでもない。

【0047】〈実験1〉実験1は、サンプル1～サンプル11においてカーボンブラックの嵩密度を一定とし、カーボンブラックの含有量とDBP吸油量との相違に対して、電池充放電特性を評価した。

【0048】サンプル1

負極材料を構成する黒鉛の試料粉末の作製方法は次のとおりである。フィラーとなる石炭系コークス100重量部に対し、バインダーとなるコールタール系ピッチを30重量部加え、約100℃で混合した後、プレスにて圧縮成型し、炭素成型体の前駆体を得た。この前駆体を1000℃以下で熱処理して得た炭素材料成型体に、さらに200℃以下で融解させたバインダーピッチを含浸し、1000℃以下で熱処理するという、ピッチ含浸／焼成工程を数回繰り返した。その後、この炭素成型体を不活性雰囲気中で2700℃にて熱処理し、黒鉛化成型体を得た後、粉碎分級して黒鉛の試料粉末を得た。

【0049】なお、このとき得られた黒鉛の試料粉末についてX線回折測定を行った結果、(002)面の面間隔は0.337nm、(002)回折線から計算されるC軸結晶子厚みが50.0nm、ブタノールを溶媒とするピクノメーター法による真密度は2.23g/cm³、嵩密度が0.83g/cm³、ブルナウアー・エメット・テラー法による比表面積が4.4m²/g、レーザー回折法による粒度分布は平均粒径が31.2μm、累積10%粒径が12.3μm、累積50%粒径が29.5μm、累積90%粒径が53.7μm、黒鉛粒子の破壊強度の平均値が7.1kgf/mm²であった。

【0050】次に、上記のようにして作製した試料粉末

に対し、DBP吸油量が163ml/100gで嵩密度が0.08g/cm³であるカーボンブラックを0.5重量%混合したものを負極材料として、実際に円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

05 【0051】なお、上記DBP吸油量はJIS K-6221に記載される吸油量B法（へら練り法）により求めた。また、上記嵩密度はJIS K-1469に記載される方法で求めた。

10 【0052】負極1の作製方法は次のとおりである。上記試料粉末を90重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合して負極合剤を調整し、溶剤となるN-メチルピロリドンに上記負極合剤を分散させてスラリー（ペースト）状にした。負極集電体5として厚さ10μmの帯状の銅箔を用い、スラリー状の負極合剤をこの集電体の両面に塗布して乾燥させ、後に一定圧力で圧縮成型して、帯状の負極1を作製した。

15 【0053】正極2の作製方法は次のとおりである。まず、正極活物質を以下のようにして作製した。炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルとを混合し、この混合物を空气中で、温度900℃で5時間焼成した。得られた材料についてX線回折測定を行った結果、ピーク位置がJCPDSファイルに登録された LiCoO_2 のデータとよく一致していた。

20 【0054】上記作製方法により得られた LiCoO_2 を、レーザー回折法で得られる累積粒径が15μmとなるように粉碎した。そして、この LiCoO_2 粉末95重量%および炭酸リチウム粉末5重量%を混合し、この混合物の91重量%と、導電剤として鱗片状黒鉛を6重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%とを混合して正極合剤を調整し、N-メチルピロリドンに上記正極合剤を分散させてスラリー（ペースト）状にした。正極集電体6として厚さ20μmの帯状のアルミニウム箔を用い、スラリー状の正極合剤をこの集電体の両面に塗布して乾燥させ、後に圧縮成型して帯状の正極2

30 を作製した。

【0055】ついで、以上のようにして作製された帯状の負極1と帯状の正極2とを、図1に示すように厚さ25μmの微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレーター3を介して、負極1、セパレーター3、正極2、セパレーター3の順に積層してから多数回巻き回し、外径18mmの渦巻型電極体を作製した。

40 【0056】上述した方法で作製した渦巻型電極体を、ニッケルめっきを施した鉄製電池缶4に収納した。そして、渦巻型電極体の上下両面には絶縁板7を配設し、アルミニウム製正極リード9を正極集電体6から導出して電池蓋11に溶接し、ニッケル製負極リード8を負極集電体5から導出して電池缶4に溶接した。

45 【0057】この電池缶4の中に、ECとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に LiPF_6 を1.0mol/lの割合で溶解した電解液を注入した。ついで、ア

スファルトで表面を塗布した絶縁封口ガasket 12を介して電池缶4をかしめることにより、電流遮断機構を有する安全弁装置14、PTC素子15並びに電池蓋11を固定し、電池内の気密性を保持させ、直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0058】サンプル2

カーボンブラックを2重量%混合とする以外は、サンプル1と同様に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0059】サンプル3

カーボンブラックを5重量%混合とする以外は、サンプル1と同様に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0060】サンプル4

カーボンブラックを0.05重量%混合とする以外は、サンプル1と同様に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0061】サンプル5

DBP吸油量が72ml/100gのカーボンブラックを混合とする以外は、サンプル1と同様に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0062】サンプル6

DBP吸油量が127ml/100gのカーボンブラックを混合とする以外は、サンプル1と同様に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0063】サンプル7

DBP吸油量が360ml/100gのカーボンブラックを混合とする以外は、サンプル1と同様に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0064】サンプル8

カーボンブラックを添加しない以外は、サンプル

1と同様に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0065】サンプル9

カーボンブラックを0.02重量%混合とする以外は、サンプル1と同様に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0066】サンプル10

カーボンブラックを6重量%混合とする以外は、サンプル1と同様に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0067】サンプル11

DBP吸油量が48ml/100gのカーボンブラックを混合とする以外は、サンプル1と同様に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0068】以上のようにして作製した電池について、まず充電を行った。充電は23℃環境下で定電流0.5A、最大電圧4.2V、そして4時間の定電流定電圧条件で行った。次に、23℃環境下で放電を定電流0.3Aとして終止電圧2.75Vまで行い、電池の初期容量を調べた。

【0069】その後、充電を行った。充電は23℃環境下で定電流1.0A、最大電圧4.2Vとした2.5時間の定電流定電圧条件で行った。その後23℃環境下で3時間放置した後、周波数1KHz、印加電圧10mVで交流インピーダンスを測定し、電池内部抵抗を調べた。次に、定電流5Aとして終止電圧2.75Vまで放電を行い電池容量を調べた。

【0070】その後、再び充電を行った。充電は23℃環境下で定電流3.0A、最大電圧4.2Vとした2.5時間の定電流定電圧条件で行った。その後、電池を解体し、負極表面へのリチウムの析出の有無を調べた。

【0071】以上の結果を表1に示す。

【0072】

【表1】

	カーボンブラックの含有量(重量%)	DBP吸油量(ml/100g)	高密度(g/cm ³)	3A充電でのリチウム析出の有無	初期容量(mAh)	5A放電での電池容量(mAh)
サンプル1	0.5	163	0.08	無	1551	598
サンプル2	2	163	0.08	無	1548	600
サンプル3	5	163	0.08	無	1501	522
サンプル4	0.05	163	0.08	無	1518	515
サンプル5	0.5	72	0.08	無	1497	531
サンプル6	0.5	127	0.08	無	1544	589
サンプル7	0.5	360	0.08	無	1550	601
サンプル8	0	—	—	有	1488	447
サンプル9	0.02	163	0.08	有	1491	460
サンプル10	6	163	0.08	無	1471	471
サンプル11	0.5	48	0.08	有	1494	483

【0073】表1において、まず、カーボンブラックのDBP吸油量が163ml/100gと一定であるサンプル1～4およびサンプル9、10と、カーボンブラックを混合しないサンプル8について、電池充放電特性の評価を、カーボンブラックの混合量の相違に対して行

た。

【0074】サンプル1～4では、3A充電後において負極表面にリチウムの析出がみられず、5A放電での電池容量が高く、優れた高率充放電特性があることがわかる。これは、負極活物質である黒鉛の粒子間にカーボン

ブラックが入ることによって電解液の保液性が上がり、高率充電及び高率放電環境下においても、スムーズにリチウムイオンのドーブ・脱ドーブ反応が行われることによる。

【0075】サンプル8、9で示すようにカーボンブラックの混合量が0.02重量%以下と少ない場合には、3A充電後において負極表面にリチウムの析出がみられ、電池充放電特性が低い。これは負極活物質である黒鉛の粒子間に、円滑なリチウムイオン拡散を得るのに必要な電解液が十分に保液されていないことによる。また、サンプル10で示すように、カーボンブラックの含有量が6重量%と多い場合には、3A充電後において負極表面にリチウムの析出は見られないが、電池の初期容量が低下してしまう。これは、負極材料中の黒鉛の充填量が低下することによる。

【0076】以上より、負極材料に混合するカーボンブラックの混合量は、0.05重量%以上5重量%以下であることが適しており、0.5重量%以上2重量%以下であるとより好ましい。

【0077】次に、負極におけるカーボンブラックの含有量が0.5重量%と一定であるサンプル1、5～7、11について、電池充放電特性の評価を、カーボンブラックのDBP吸油量の相違に対して行った。

【0078】サンプル1、5～7では、3A充電後において負極表面にリチウムの析出がみられず、優れた高率充放電特性があることがわかる。

【0079】サンプル11で示すように、カーボンブラックのDBP吸油量が48ml/100gと少ない場合には、3A充電後において負極表面にリチウムの析出がみられ、5A放電での電池容量が低いものとなってしまう。これは、カーボンブラックの電解液の保液力が弱く、高率充電及び高率放電において、負極内部でリチウムイオン拡散を促進させるほどの効果が得られないためである。

【0080】以上より、負極材料に混合するカーボンブラックでは、DBP吸油量が70ml/100g以上であることが適しており、DBP吸油量が120ml/1

00g以上であるとより好ましいことがわかった。

【0081】(実験2) 実験2は、サンプル12～サンプル17において、カーボンブラックの含有量とDBP給油量とを一定とし、カーボンブラックの嵩密度の相違に対して、電池充放電特性を評価した。

【0082】サンプル12

嵩密度が0.03g/cm³のカーボンブラックを混合とする以外は、サンプル1と同様に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0083】サンプル13

嵩密度が0.04g/cm³のカーボンブラックを混合とする以外は、サンプル1と同様に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した

サンプル14

嵩密度が0.16g/cm³のカーボンブラックを混合とする以外は、サンプル1と同様に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した

サンプル15

嵩密度が0.38g/cm³のカーボンブラックを混合とする以外は、サンプル1と同様に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した

サンプル16

嵩密度が0.64g/cm³のカーボンブラックを混合とする以外は、サンプル1と同様に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した

サンプル17

嵩密度が0.02g/cm³のカーボンブラックを混合とする以外は、サンプル1と同様に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した

30 以上のように作製した電池について、実験1と同様に充放電を行い、電池の初期容量、放電後の電池容量、負極表面へのリチウム析出の有無を調べた。以上の結果を表2に示す。

【0084】

【表2】

	カーボンブラックの 含有量(重量%)	DBP給油量 (ml/100g)	嵩密度 (g/cm ³)	3A充電での リチウム析出の有無	初期容量 (mAh)	5A放電での 電池容量(mAh)
サンプル12	0.5	163	0.03	無	1517	517
サンプル13	0.5	163	0.04	無	1548	587
サンプル14	0.5	163	0.16	無	1551	595
サンプル15	0.5	163	0.38	無	1496	533
サンプル16	0.5	163	0.64	有	1483	439
サンプル17	0.5	163	0.02	無	1471	473

【0085】サンプル12～15では、3A充電後において負極表面にリチウムの析出がみられず、電池の初期容量も高く、5A放電での電池容量も高く、優れた高率充放電特性があることがわかる。

【0086】一方、サンプル16で示すように、カーボンブラックの嵩密度が0.64g/cm³と高い場合には、3A充電後において負極表面にリチウムの析出がみられ、5A放電での電池容量が著しく低くなる。カーボ

ンブラックの嵩密度が高いと、カーボンブラックの添加重量に対する体積は小さくなる。そのため、負極活物質である黒鉛の粒子間の空間をカーボンブラックが充填するに至らず、負極内部のリチウムイオン拡散を促進させる効果が得られない。また、カーボンブラックの嵩密度が高いことによる体積不足分を補うためにカーボンブラックの負極材料への混合量を増加すると、負極材料に含有させる黒鉛の充填量が低下するため、実験1のサンプ

ル10と同様に電池の初期容量が低下してしまう。

【0087】一方、サンプル17で示すように、カーボンブラックの嵩密度が 0.02 g/cm^3 と低い場合には、電池容量が低下してしまう。これは、負極電極の体積密度が上がらないためである。

【0088】以上より、負極材料に混合するカーボンブラックの嵩密度は、 0.03 g/cm^3 以上 0.4 g/cm^3 以下であることが適しており、 0.04 g/cm^3 以上、 0.16 g/cm^3 以下であるとより好ましいことがわかった。

【0089】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明に係る非水電解液二次電池では、導電性と保液性に優れたカーボンブラックを負極に含むことにより、負極内部の電解液の保液性が高まるので、負極活物質である黒鉛の粒子間において円滑なリチウムイオン拡散を得られ

る。これにより、負極内部での分極を防ぐことが可能となるので負極の内部抵抗が削減されて、負極活物質である黒鉛に対するリチウムのドーブ・脱ドーブをスムーズにすることができるので、高率充電時において負極表面上へのリチウムの析出を抑制することができ、高率充放電特性に優れたものとなる。

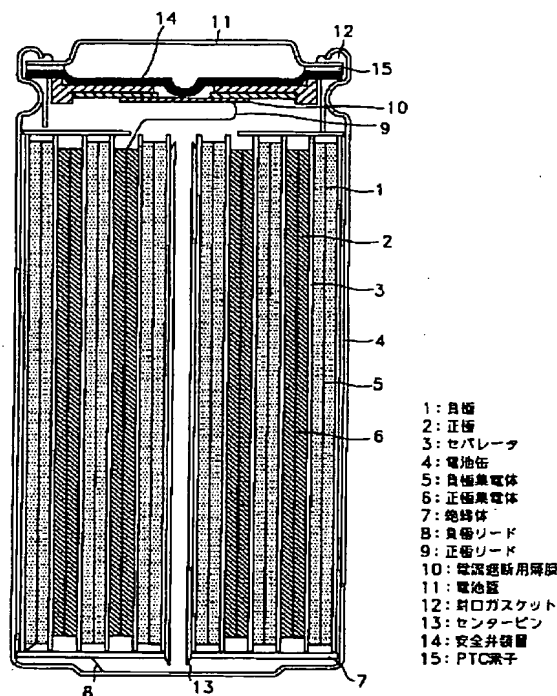
【図面の簡単な説明】

【図1】 非水電解液二次電池の一構成例を示す断面図である。

10 【符号の説明】

0 負極、2 正極、3 セパレーター、4 電池缶、5 負極集電体、6 正極集電体、7 絶縁板、8 負極リード、9 正極リード、10 電流遮断用薄板、11 電池蓋、12 封ロガスケット、13 センターピン、14 安全弁装置、15 PTC素子

【図1】



- 1: 負極
- 2: 正極
- 3: セパレーター
- 4: 電池缶
- 5: 負極集電体
- 6: 正極集電体
- 7: 絶縁板
- 8: 負極リード
- 9: 正極リード
- 10: 電流遮断用薄板
- 11: 電池蓋
- 12: 封ロガスケット
- 13: センターピン
- 14: 安全弁装置
- 15: PTC素子

フロントページの続き

(72)発明者 永峰 政幸
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地
の1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内

Fターム(参考) 5H003 AA01 BB01 BD00 BD04 BD05
5H014 AA02 EE08 HH01
5H029 AJ02 AK03 AL06 AM03 AM05
AM07 BJ02 BJ14 HJ01 HJ08

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-348719

(43)Date of publication of application : 15.12.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 11-155648

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 02.06.1999

(72)Inventor : HATAKE SHINJI
IMOTO HIROSHI
NAGAMINE MASAYUKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To achieve excellent high-rate charging/discharging characteristics without any deposition of lithium on a negative electrode during high-rate charging.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery comprises a negative electrode 1 containing a negative electrode material using graphite capable of doping or de-doping lithium as an active substance, a positive electrode 2 containing lithium and a non-aqueous electrolyte. The negative electrode material contains carbon black having a DBP oil absorbing quantity of 10 ml/100 g or more within the range of 0.05-5 wt.%.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by the above-mentioned negative-electrode ingredient containing the carbon black whose dibutyl phthalate oil absorption is 70ml / 100g or more in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which comes to have the negative electrode containing the negative-electrode ingredient which uses as an active material the graphite in which the dope and dedope of a lithium are possible, a positive electrode containing a lithium, and nonaqueous electrolyte in 0.05 % of the weight or more and 5% of the weight or less of the range.

[Claim 2] The above-mentioned carbon black is a nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by bulk density being 0.03g /cm³ or more and 0.4 g/cm³ or less .

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a carbon material for a negative-electrode ingredient.

[0002]

[Description of the Prior Art] The remarkable advance of an electronic technique in recent years is realizing miniaturization and lightweight-ization of electronic equipment one after another. In connection with it, the demand of small, a light weight, and a high energy consistency is increasing increasingly also to the cell as a power source for portable.

[0003] Conventionally, as a rechargeable battery of a general application, water-solution system cells, such as a lead cell and a nickel cadmium battery, were in use. Although cycle properties, such as a lead cell and a nickel cadmium battery, were satisfying to some extent, they were not able to be said as the property which can be satisfied in respect of cell weight or energy density.

[0004] Recently, research and development in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used the lithium simple substance or the lithium alloy for the negative electrode is done briskly. This nonaqueous electrolyte rechargeable battery has a high energy consistency by using for a positive-electrode ingredient Li content multiple oxide represented by LiCoO_2 with high discharge voltage, and there is also little self-discharge and it has the outstanding property of being lightweight.

[0005] However, in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used the lithium simple substance or the lithium alloy for the negative-electrode ingredient, the dendrite-like crystal of a lithium deposits in a negative electrode with charge. Since the dendrite-like crystal of this lithium grows and reaches a positive electrode, internal short-circuit will occur. Moreover, since practical rapid charge and discharge lead to crystal generation of the shape of a dendrite of a lithium, they are impossible. Utilization of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used the lithium simple substance or the lithium alloy as the negative-electrode ingredient is made difficult for the above-mentioned fault.

[0006] Then, the so-called rechargeable lithium-ion battery which can incorporate a lithium ion in stratified compounds, such as oxide and carbon, attracts attention, without depositing a lithium in a negative electrode. A rechargeable lithium-ion battery uses the dope and dedope of the lithium of a between [negative-electrode ingredient layers, such as a carbon material,] for a negative-electrode reaction. With a rechargeable lithium-ion battery, at the time of charge, a deposit of the dendrite-like crystal of a lithium is not seen on a negative electrode, but shows a good charge-and-discharge cycle property to it.

[0007] By the way, in a rechargeable lithium-ion battery, the graphites of the high crystallinity carbon material with which nongraphitizing carbon ingredients and the crystal structures, such as corks and glassy carbon, progressed are mentioned to the carbon material put in practical use as a negative-electrode ingredient. The graphites of a high crystallinity carbon material have high true density compared with a crystalline low nongraphitizing carbon ingredient. If the black smokes of a high crystallinity carbon material are used as a negative-electrode active material, electrode pack density will be high and it will become possible to design the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which has a high energy consistency.

[0008] Since the discharge curve is flat, the rechargeable lithium-ion battery which uses the

graphites of a high crystallinity carbon material as a negative-electrode active material also has the advantage in which there is no energy loss on the occasion of electrical-potential-difference conversion by electronic equipment, while having a high energy consistency.

[0009] However, the graphites of a high crystallinity carbon material disassemble the propylene carbonate (henceforth PC) used widely as a main solvent of nonaqueous electrolyte until now. Then, the rechargeable lithium-ion battery which combined the nonaqueous electrolyte which uses as the main solvent the negative electrode which such un-arranging is canceled and consists of graphites of a high crystallinity carbon material by using ethylene carbonate (henceforth EC) as a main solvent instead of and EC is put in practical use. [PC]

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the negative electrode which becomes as a negative-electrode active material, electrode restoration nature is raised in the graphites of a high crystallinity carbon material with high true density. However, on the occasion of charge and discharge, since diffusion of a lithium ion is slow, it is easy to produce polarization inside a negative electrode. For this reason, if charge and discharge are comparatively performed by heavy loading, since negative-electrode potential will become lower than lithium potential with the overvoltage produced according to polarization, a lithium deposits on the surface of a negative electrode. Then, to make prompt lithium ion conduction in the limited clearance which exists in a negative-electrode active material grain boundary by the time of charge and discharge is desired.

[0011] This invention is proposed based on such the conventional actual condition, reduces the internal resistance of a negative electrode by obtaining diffusion of the smoother lithium ion inside a negative electrode, and aims at offering the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which was excellent in the high charge-and-discharge property for the purpose of controlling the lithium deposit on a negative-electrode front face at the time of high charge.

[0012]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention has the negative electrode containing the negative-electrode ingredient which uses as an active material the graphite in which the dope and dedope of a lithium are possible, a positive electrode containing a lithium, and nonaqueous electrolyte, and the above-mentioned negative-electrode ingredient is characterized by containing the carbon black whose amounts of dibutyl phthalate oil supply (it considers as DBP oil absorption hereafter.) are 70ml / 100g or more in 0.05 % of the weight or more and 5% of the weight or less of the range.

[0013] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention constituted as mentioned above, since the solution retention of the electrolytic solution in a negative electrode increases by containing carbon black excellent in conductivity and solution retention in a negative electrode, it becomes possible to obtain smooth lithium ion diffusion between the particles of the graphite which is a negative-electrode active material. Since this becomes possible [preventing polarization inside a negative electrode], the internal resistance of a negative electrode is reduced, and since the dope and dedope of the lithium to the graphite which is a negative-electrode active material can be made smooth, a deposit of the lithium to a negative-electrode front-face top can be controlled at the time of high charge.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention is explained to a detail, referring to a drawing.

[0015] As the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention is the so-called rechargeable lithium-ion battery and is shown in drawing 1, it comes to load [the interior of the cell can 4] the rolled layer object which wound the negative electrode 1 band-like [containing the negative-electrode ingredient which uses as an active material the graphite in which the dope and dedope of a lithium are possible], and the band-like positive electrode 2 containing a lithium in the state of adhesion through the separator 3 which consists of a microporous polypropylene film.

[0016] the negative electrode with which the above-mentioned negative electrode 1 consists of a negative-electrode charge collector 5, and a negative-electrode ingredient and a binder -- it consists of a negative-electrode active material layer formed by applying a mixture on the negative-electrode charge collector 5. the positive electrode with which the above-mentioned positive electrode 2 consists of a positive-electrode charge collector 6, and positive active material and a binder -- it consists of a positive-active-material layer formed by applying a mixture on the positive-electrode charge collector 6.

[0017] In order to prevent an unprepared short circuit, the electric insulating plate 7 is inserted in the pars basilaris ossis occipitalis of the cell can 4 with which the above-mentioned rolled layer object is contained. And in order to take current collection of a negative electrode 1, the end of the negative-electrode lead 8 which consists of nickel is stuck to a negative electrode 1 by pressure, and the other end is welded to the cell can 4. Thereby, the cell can 4 will have a negative electrode 1 and a flow, and serves as an external negative electrode of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery. Moreover, in order to take current collection of a positive electrode 2, the end of the positive-electrode lead 9 which consists of aluminum is attached in a positive electrode 2, and the other end is electrically connected with the cell lid 11 through the sheet metal 10 for current cutoff. This sheet metal 10 for current cutoff intercepts a current according to cell internal pressure. Thereby, the cell lid 11 will have a positive electrode 2 and a flow, and serves as an external positive electrode of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0018] Nonaqueous electrolyte is poured in into the above-mentioned cell can 4. This nonaqueous electrolyte dissolves an electrolyte in a non-aqueous solvent, and is prepared. Moreover, by closing the cell can 4 through the insulating obturation gasket 12 which applied asphalt, the cell lid 11 is fixed and a cylindrical nonaqueous electrolyte cell is produced. In addition, in this nonaqueous electrolyte rechargeable battery, as shown in drawing 1, while the center pin 13 linked to the negative-electrode lead 8 and the positive-electrode lead 9 is formed, when the pressure inside a cell becomes higher than a predetermined value, the PTC component 15 for preventing the temperature rise inside the relief valve equipment 14 for extracting an internal gas and a cell is formed.

[0019] the negative electrode which consists of a negative-electrode ingredient with which the negative-electrode active material layer which constitutes a negative electrode 1 consists of the graphite and carbon black which are a negative-electrode active material in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which has the above-mentioned configuration, and a binder -- after applying a mixture on the negative-electrode charge collector 5, it is dried.

[0020] The carbon black which constitutes a negative-electrode ingredient is contained to the graphite in a negative-electrode ingredient in 0.05 % of the weight or more and 5% of the weight or less of the range. Since liquid retaining of the electrolytic solution required to obtain smooth lithium ion diffusion between the particles of the graphite which is a negative-electrode active material is not fully carried out when there are few amounts of mixing of carbon black than

0.05 % of the weight, a possibility that a lithium may deposit is shown in a negative-electrode front face. Moreover, since the fill of the graphite in a negative-electrode ingredient falls when there are more amounts of mixing of carbon black than 5 % of the weight, there is a possibility that the capacity of a cell may fall.

[0021] Therefore, liquid retaining of the electrolytic solution required to obtain smooth lithium ion diffusion between the particles of the graphite which is a negative-electrode active material by making the amount of mixing of carbon black into 0.05 % of the weight or more and 5% of the weight or less of the range is fully carried out. Moreover, the fill of the graphite in a negative-electrode ingredient required in order to give a high cell capacity will be filled.

[0022] The carbon black whose DBP oil absorption is 70ml / 100g or more is used for the carbon black which constitutes a negative-electrode ingredient. 70ml / carbon black fewer than 100g has a possibility that effectiveness since DBP oil absorption is weak, to the extent that the liquid retaining force of the electrolytic solution promotes [oil absorption] lithium ion diffusion inside a negative electrode at the time of high charge and discharge may not be acquired.

[0023] Therefore, the carbon black which constitutes a negative-electrode ingredient can fully carry out liquid retaining of the electrolytic solution of a complement, in order to show the effectiveness of promoting the lithium ion diffusion inside a negative electrode at the time of high charge and discharge by using the carbon black whose DBP oil absorption is 70ml / 100g or more.

[0024] In addition, DBP oil absorption adds dibutyl phthalate to carbon black little by little, it observes the condition of carbon black, making it scour each other, and means the addition of the dibutyl phthalate when finding out the point of making one lump from the condition distributed scatteringly.

[0025] Moreover, as for the bulk density of carbon black, it is desirable that they are 0.03 g/cm^3 or more and 0.4 g/cm^3 or less . When the bulk density of carbon black is lower than 0.03 g/cm^3 , in order that the volume density of a negative-electrode electrode may not go up, there is a possibility that cell capacity may fall. Moreover, since the volume to the addition weight of carbon black becomes small when there is more bulk density of carbon black than 0.4 g/cm^3 , there is a possibility that the effectiveness of carbon black not coming to be filled up with the space between the particles of the graphite which is a negative-electrode active material, and promoting the lithium ion diffusion inside a negative electrode may not be acquired.

[0026] Therefore, the volume density of making it fully filled up with the space between the particles of the graphite which is a negative-electrode active material, and promoting the lithium ion diffusion inside a negative electrode, and a negative-electrode electrode can be raised by making bulk density of carbon black into 0.03 g/cm^3 or more and 0.4 g/cm^3 or less , and cell capacity can be made to increase by it.

[0027] The above-mentioned carbon black is classified according to a raw material, a process, etc. to be used. Generally it is classified according to a process, is divided roughly into the pyrolysis or incomplete combustion of coal-for-coke-making-ized hydrogen, or any, and is further subdivided by the class of raw material. As a thermal decomposition method, there are thermal ** and an acetylene part solution method, and there are the contacting method, a lamp and a turpentine soot method, a gas furnace method, and the oil furnace method as an incomplete combustion method. As an example of the carbon black generated by the above-mentioned process, acetylene black, KETCHIEN black, thermal black, and furnace black are mentioned.

[0028] The graphite which constitutes a negative-electrode ingredient on the other hand has high crystallinity, and it is desirable that true density is 2.1 g/cm^3 or more.

[0029] Coal and a pitch are mentioned as what has the typical start raw material of the graphite used as a negative-electrode ingredient. What is obtained from the tar system obtained by elevated-temperature pyrolyses, such as a coal tar, an ethylene bottom oil, and a crude oil, asphalt, etc. as a pitch by actuation of distillation (vacuum distillation, atmospheric distillation, steam distillation), a heat polycondensation, an extract, a chemistry polycondensation, etc., the pitch which also generates others at the time of wood dry distillation are mentioned. As a start raw material which furthermore generates a pitch, it is also possible to use high molecular compounds, such as polyvinyl chloride resin, polyvinyl acetate, polyvinyl butyrate, 3, and 5-dimethylphenol resin, as a start raw material.

[0030] In the middle of carbonization, these coal, a pitch, and a high molecular compound are liquefied, and exist at a maximum of about 400 °C, and rings will be in condensation and the condition that many cyclized and the laminating carried out orientation, by holding at this temperature. Then, if it becomes the temperature of about 500 °C or more, it will form, solid carbon precursor, i.e., semicoke. Such a process is called a liquid-phase-carbonization process, and is a typical generation process of graphitizing carbon.

[0031] in addition, condensation heterocyclic compounds, such as condensed multi-ring hydrocarbon compounds, such as naphthalene, a phenanthrene, an anthracene, triphenylene, a pyrene, perylene, pentaphene, and pentacene, other derivatives (for example, these carboxylic acids, a carboxylic anhydride, carboxylic acid imide, etc.) or mixture, an acenaphthylene, Indole, an iso indole, a quinoline, an isoquinoline, quinoxaline, phthalazine, a carbazole, an acridine, phenazine, and phenanthridine, -- the derivative is also still more nearly usable as a start raw material.

[0032] In order to generate the graphite used as a desired negative-electrode active material, after carbonizing at the temperature of 300-700 °C in inert gas such as nitrogen air currents, , by using the above-mentioned organic material as a start raw material, temporary quenching is carried out into an inert gas air current on programming-rate of 1-100 °C a part for /and attainment temperature of 900-1500 °C , and about [holding-time 0-30 hour] conditions, and 2000°C or more are preferably heat-treated above 2500 °C or more . Carbonization and temporary-quenching actuation may be omitted depending on the case.

[0033] Metallic foils, such as copper foil, are used as a negative-electrode charge collector 5 which constitutes a negative electrode 1.

[0034] a negative electrode -- as the binder of a mixture -- usually -- the negative electrode of this kind of cell -- the well-known binder used for the mixture can be used.

[0035] next, the positive electrode with which the positive-active-material layer which constitutes a positive electrode 2 consists of positive active material and a binder -- a mixture is applied on the positive-electrode charge collector 6, and it dries.

[0036] What [especially] is suitable as positive active material is not limited. but it is desirable that sufficient quantity of the lithium is included, for example, the compound metallic oxide which consists of a lithium expressed with a general formula LiMO_2 (it is -- a broth M expresses at least one sort of Co, nickel, Mn, Fe, aluminum, V, and Ti.) and transition metals, the intercalation compound containing a lithium, etc. are mentioned.

[0037] Metallic foils, such as aluminium foil, are used as a positive-electrode charge collector 6 which constitutes a positive electrode 2.

[0038] a positive electrode -- as the binder of a mixture -- usually -- the positive electrode of this kind of cell -- the well-known binder used for the mixture can be used.

[0039] Next, nonaqueous electrolyte consists of a non-aqueous solvent and an electrolyte.

[0040] In using a graphite for a negative electrode 1 like this invention as a main solvent of a non-aqueous solvent, it will be the requisite to use EC which a dielectric constant is comparatively high and cannot be easily decomposed by graphites. Furthermore, in order to raise conductivity and to improve a current characteristic, two or more hypoviscosity solvents are added to EC. Moreover, the compound of the structure which permuted the hydrogen atom of EC by the halogen is also suitable as a main solvent of nonaqueous electrolyte.

[0041] As a hypoviscosity solvent added to Above EC, phosphoric ester, such as carboxylate, such as the symmetry or unsymmetrical chain-like carbonates, such as diethyl carbonate, dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, and methylpropyl carbonate, methyl propionate, and ethyl propionate, and trimethyl phosphate, and phosphoric acid triethyl, is usable, and it is also possible to mix two more or more sorts.

[0042] When what has graphites and reactivity like PC on the other hand permutes the part with the second component solvent to the compound of the structure which permuted the hydrogen atom of EC or EC as a main solvent by the halogen, a property good as a solvent of nonaqueous electrolyte is acquired.

[0043] As the second component solvent, PC, butylene carbonate, vinylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy methane, gamma-butyrolactone, a valerolactone, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, the 4-methyl -1, 3-dioxolane, a sulfolane, a methyl sulfolane, etc. are usable.

[0044] As an electrolyte which constitutes nonaqueous electrolyte, if used for this kind of cell, all are usable. For example, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiCl , LiBr , etc. are raised, and LiPF_6 is desirable especially.

[0045] Next, as the quality of the material of the cell can 4 and the cell lid 11 which constitute a cell case, iron, nickel, stainless steel, aluminum, titanium, etc. are mentioned. When electrochemical corrosion takes place in nonaqueous electrolyte on cell actuation, it becomes usable by plating with nickel etc. to a cell case.

[0046]

[Example] Although the concrete example of this invention is explained hereafter, it cannot be overemphasized that this invention is not what is limited to this example.

[0047] <Experiment 1> The experiment 1 set the bulk density of carbon black constant in the sample 1 - the sample 11, and evaluated the cell charge-and-discharge property to the difference with the content of carbon black, and DBP oil absorption.

[0048] The production approach of the sample powder of the graphite which constitutes a sample 1 negative-electrode ingredient is as follows. After mixing the coal tar system pitch used as a binder at 30 weight ***** and about 100 °C to the coal system corks 100 weight section used as a filler, compression molding was carried out with a press and the precursor of a carbon molding object was obtained. Pitch sinking-in / baking process of sinking in and heat-treating the binder pitch which the carbon material molding object which heat-treated and obtained this precursor below 1000 °C was made dissolving below 200 more °C below 1000 °C was repeated several times. Then, after heat-treating this carbon molding object at 2700 °C according to the inert atmosphere and acquiring a graphitization molding object, grinding classification was carried out and the sample powder of a graphite was obtained.

[0049] In addition, the result of having performed X diffraction measurement about the sample powder of the graphite obtained at this time, C shaft microcrystal thickness (002)calculated from

0.337nm and a diffraction (002) line the spacing of a field 50.0nm, A specific surface area according the Brunauer, Emmett, Teller method is $4.4\text{m}^2/\text{g}$, bulk density is 0.83 g/cm^3 , the true density by the pycnometer method which uses a butanol as a solvent is 2.23 g/cm^3 , For a graphite particle of the particle size distribution by the laser diffraction method, mean particle diameter 31.2 micrometers and 10% particle size of accumulation 12.3 micrometers and 50% particle size of accumulation, 29.5 micrometers and 90% particle size of accumulation was 53.7 micrometers and the average of the disruptive strength of 27.1 kgf(s)/mm.

[0050] Next, DBP oil absorption actually produced the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery by 163ml / 100g to the sample powder produced as mentioned above by using as a negative-electrode ingredient what mixed the carbon black whose bulk density is 0.08 g/cm^3 0.5% of the weight.

[0051] In addition, the above-mentioned DBP oil absorption is JIS. It asked by oil absorption B law (knife the scouring method) indicated by K-6221. Moreover, the above-mentioned bulk density is JIS. It asked by the approach indicated by K-1469.

[0052] The production approach of a negative electrode 1 is as follows. the above-mentioned sample powder -- as 90 weight sections and a binder -- the polyvinylidene fluoride 10 weight section -- mixing -- a negative electrode -- N-methyl pyrrolidone which adjusts a mixture and serves as a solvent -- the above-mentioned negative electrode -- the mixture was distributed and it was made the shape of a slurry (paste). as the negative-electrode charge collector 5 -- band-like copper foil with a thickness of 10 micrometers -- using -- a slurry-like negative electrode -- both sides of this charge collector were made to apply and dry a mixture, compression molding was carried out by the constant pressure behind, and the band-like negative electrode 1 was produced.

[0053] The production approach of a positive electrode 2 is as follows. First, it is the following, and positive active material was made and produced. One mol of cobalt carbonate was mixed with 0.5 mols of lithium carbonates, and this mixture was calcinated at the temperature of $900\text{ }^\circ\text{C}$ in air for 5 hours. As a result of performing X diffraction measurement about the obtained ingredient, the peak location was well in agreement with the data of LiCoO_2 registered into the JCPDS file.

[0054] LiCoO_2 obtained by the above-mentioned production approach was ground so that the accumulation particle size obtained with a laser diffraction method might be set to 15 micrometers. and 95 % of the weight of this LiCoO_2 powder and 5 % of the weight of lithium-carbonate powder -- mixing -- as 91 % of the weight and the electric conduction agent of this mixture -- a scale-like graphite -- as 6 % of the weight and a binder -- 3 % of the weight of polyvinylidene fluorides -- mixing -- a positive electrode -- a mixture -- adjusting -- N-methyl pyrrolidone -- the above-mentioned positive electrode -- the mixture was distributed and it was made the shape of a slurry (paste). as the positive-electrode charge collector 6 -- band-like aluminium foil with a thickness of 20 micrometers -- using -- a slurry-like positive electrode -- both sides of this charge collector were made to apply and dry a mixture, compression molding was carried out behind, and the band-like positive electrode 2 was produced.

[0055] Subsequently, as shown in drawing 1, after carrying out the laminating of the band-like negative electrode 1 produced as mentioned above and the band-like positive electrode 2 to the order of a negative electrode 1, a separator 3, a positive electrode 2, and a separator 3 through the separator 3 which consists of a fine porosity polypropylene film with a thickness of 25 micrometers, it wound about many times, and the eddy coil former electrode object with an outer diameter of 18mm was produced.

[0056] The eddy coil former electrode object produced by the approach mentioned above was

contained with the iron cell can 4 which performed nickel plating. And the electric insulating plate 7 was arranged in vertical both sides of an eddy coil former electrode object, the positive-electrode lead 9 made from aluminum was drawn from the positive-electrode charge collector 6, it welded to the cell lid 11, the negative-electrode lead 8 made from nickel was drawn from the negative-electrode charge collector 5, and it welded to the cell can 4.

[0057] Into this cell can 4, the electrolytic solution which dissolved LiPF_6 in the amount mixed solvent of isochore of EC and dimethyl carbonate at a rate of 1.0 mol/l was poured in.

Subsequently, by closing the cell can 4 through the insulating obturation gasket 12 which applied the front face with asphalt, fixed the cell lid 11 to the relief valve equipment 14 and the PTC component 15 list which have a current cutoff device, the airtightness in a cell was made to hold, and the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm was produced.

[0058] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm was produced like the sample 1 except considering sample 2 carbon black as mixing 2% of the weight.

[0059] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm was produced like the sample 1 except considering sample 3 carbon black as mixing 5% of the weight.

[0060] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm was produced like the sample 1 except considering sample 4 carbon black as mixing 0.05% of the weight.

[0061] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm was produced like the sample 1 except considering as mixing the carbon black whose sample 5DBP oil absorption is 72ml / 100g.

[0062] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm was produced like the sample 1 except considering as mixing the carbon black whose sample 6DBP oil absorption is 127ml / 100g.

[0063] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm was produced like the sample 1 except considering as mixing the carbon black whose sample 7DBP oil absorption is 360ml / 100g.

[0064] Except produced the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm], and a height of 65mm like the sample 1 except not adding sample 8 carbon black.

[0065] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm was produced like the sample 1 except considering sample 9 carbon black as mixing 0.02% of the weight.

[0066] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm was produced like the sample 1 except considering sample 10 carbon black as mixing 6% of the weight.

[0067] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm was produced like the sample 1 except considering as mixing the carbon black whose sample 11 DBP oil absorption is 48ml / 100g.

[0068] About the cell produced as mentioned above, it charged first. Charge was performed under 23 °C environment on constant current 0.5A, maximum electrical potential-difference 4.2V, and the constant current constant-voltage conditions of 4 hours. Next, it carried out to termination

electrical-potential-difference 2.75V, having used discharge as constant current 0.3A under 23°C environment, and the initial capacity of a cell was investigated.

[0069] Then, it charged. Charge was performed on the constant current constant-voltage conditions of 2.5 hours set to constant current 1.0A and maximum electrical-potential-difference 4.2V under 23°C environment. After leaving it under 23°C environment after that for 3 hours, the alternating current impedance was measured with the frequency of 1kHz, and the applied voltage of 10mV, and cell internal resistance was investigated. Next, it discharged to termination electrical-potential-difference 2.75V as constant current 5A, and cell capacity was investigated.

[0070] Then, it charged again. Charge was performed on the constant current constant-voltage conditions of 2.5 hours set to constant current 3.0A and maximum electrical-potential-difference 4.2V under 23°C environment. Then, the cell was disassembled and the existence of a deposit of the lithium on the front face of a negative electrode was investigated.

[0071] The above result is shown in Table 1.

[0072]

[Table 1]

	carbon black Content (wt%).	DBP oil absorption (ml/100g)	bulk density (g/cm ³)	Existence of Li deposit After 3A discharge	Capacity initial (mAh)	Cell capacity 5A discharge (mAh)
Sample 1	0.5	163	0.08	N.F.	1551	598
Sample 2	2	163	0.08	N.F.	1548	600
Sample 3	5	163	0.08	N.F.	1501	522
Sample 4	0.05	163	0.08	N.F.	1519	515
Sample 5	0.5	72	0.08	N.F.	1497	531
Sample 6	0.5	127	0.08	N.F.	1544	589
Sample 7	0.5	360	0.08	N.F.	1550	601
Sample 8	0	—	—	F	1488	447
Sample 9	0.02	163	0.08	F	1491	460
Sample 10	6	163	0.08	N.F.	1471	471
Sample 11	0.5	48	0.08	F	1494	463

F : Found N.F. : Not Found

[0073] In Table 1, the DBP oil absorption of carbon black performed evaluation of a cell charge-and-discharge property to the difference of the amount of mixing of carbon black first about 163ml / 100g, the fixed samples 1-4 and samples 9 and 10, and the sample 8 that does not mix carbon black.

[0074] With samples 1-4, a deposit of a lithium is not found on a negative-electrode front face after 3A charge, but the cell capacity in 5A discharge is high, and it turns out that there is an outstanding high charge-and-discharge property. The solution retention of the electrolytic solution goes up by carbon black entering between the particles of the graphite which is a negative-electrode active material, and this is because the dope and dedope reaction of a lithium ion are smoothly performed to the bottom of high charge and a high-rate-discharge environment.

[0075] As samples 8 and 9 show, when there are few amounts of mixing of carbon black as 0.02 %

of the weight or less, a deposit of a lithium is found on a negative-electrode front face after 3A charge, and a cell charge-and-discharge property is low. This is because liquid retaining of the electrolytic solution required to obtain smooth lithium ion diffusion between the particles of the graphite which is a negative-electrode active material is not fully carried out. Moreover, although a deposit of a lithium is not seen on a negative-electrode front face after 3A charge when there are many contents of carbon black as 6 % of the weight as a sample 10 shows, the initial capacity of a cell will fall. This is because the fill of the graphite in a negative-electrode ingredient falls.

[0076] As mentioned above, it is suitable that it is 5% of the weight or less 0.05% of the weight or more, and the amount of mixing of the carbon black mixed into a negative-electrode ingredient is more desirable in it being 2 % of the weight or less 0.5 % of the weight or more.

[0077] next, the sample 1 with the fixed content of the carbon black in a negative electrode as 0.5 % of the weight and 5- evaluation of a cell charge-and-discharge property was performed to the difference of the DBP oil absorption of carbon black about 7 and 11.

[0078] With samples 1, 5-7, a deposit of a lithium is not found on a negative-electrode front face after 3A charge, but it turns out that there is an outstanding high charge-and-discharge property.

[0079] As a sample 11 shows, when there is little DBP oil absorption of carbon black as 48ml / 100g, a deposit of a lithium will be found on a negative-electrode front face after 3A charge, and the cell capacity in 5A discharge will become low. This has the weak liquid retaining force of the electrolytic solution of carbon black, and is because effectiveness to the extent that lithium ion diffusion is promoted inside a negative electrode is not acquired in high charge and high rate discharge.

[0080] As mentioned above, in the carbon black mixed into a negative-electrode ingredient, it is suitable that DBP oil absorption is 70ml / 100g or more, and it turned out that DBP oil absorption is more desirable in their being 120ml / 100g or more.

[0081] <Experiment 2> In the sample 12 - the sample 17, the experiment 2 set constant the content and the amount of DBP oil supply of carbon black, and evaluated the cell charge-and-discharge property to the difference of the bulk density of carbon black.

[0082] Except that sample 12 bulk density considered the carbon black of 0.03 g/cm³ as mixing, the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm was produced like the sample 1.

[0083] Except that sample 13 bulk density considers the carbon black of 0.04 g/cm³ as mixing Except that sample 14 bulk density which produced the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm like the sample 1 considers the carbon black of 0.16 g/cm³ as mixing Except that sample 15 bulk density which produced the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm like the sample 1 considers the carbon black of 0.38 g/cm³ as mixing Except that sample 16 bulk density which produced the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm like the sample 1 considers the carbon black of 0.64 g/cm³ as mixing Except that sample 17 bulk density which produced the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm] and a height of 65mm like the sample 1 considers the carbon black of 0.02 g/cm³ as mixing About the cell which produced the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 18mm], and a height of 65mm like the sample 1 and which was produced as mentioned above, charge and discharge were performed like the experiment 1, and the initial capacity of a cell, the cell capacity after discharge, and the existence of the lithium deposit to a negative-electrode front face were

investigated. The above result is shown in Table 2.

[0084]

[Table 2]

	carbon black Content (wt%).	DBP oil absorption (ml/100g)	bulk density (g/cm ³)	Existence of Li deposit After 3A discharge	Capacity initial (mAh)	Cell capacity 5A discharge (mAh)
Sample 12	0.5	163	0.03	N.F.	1517	517
Sample 13	0.5	163	0.04	N.F.	1548	587
Sample 14	0.5	163	0.16	N.F.	1551	595
Sample 15	0.5	163	0.38	N.F.	1496	533
Sample 16	0.5	163	0.64	F	1483	439
Sample 17	0.5	163	0.02	N.F.	1471	473

F : Found N.F. : Not Found

[0085] With samples 12-15, a deposit of a lithium is not found on a negative-electrode front face after 3A charge, but the initial capacity of a cell is also high, the cell capacity in 5A discharge is also high, and it turns out that there is an outstanding high charge and discharge property.

[0086] On the other hand, as a sample 16 shows, when the bulk density of carbon black is as high as 0.64 g/cm³, a deposit of a lithium is found on a negative-electrode front face after 3A charge, and the cell capacity in 5A discharge becomes remarkably low. If the bulk density of carbon black is high, the volume to the addition weight of carbon black will become small. Therefore, the effectiveness of carbon black not coming to be filled up with the space between the particles of the graphite which is a negative-electrode active material, and promoting the lithium ion diffusion inside a negative electrode is not acquired. Moreover, if the amount of mixing to the negative-electrode ingredient of carbon black is increased in order that the bulk density of carbon black may compensate the volume insufficiency by the high thing, since the fill of the graphite which a negative-electrode ingredient is made to contain will fall, the initial capacity of a cell will fall like the sample 10 of experiment 1.

[0087] On the other hand, as a sample 17 shows, when the bulk density of carbon black is as low as 0.02 g/cm³, cell capacity will fall. This is for the volume density of a negative-electrode electrode not to go up.

[0088] As mentioned above, it is suitable that it is 0.03g /cm³ or more and 0.4 g/cm³ or less, and it turned out that the bulk density of the carbon black mixed into a negative-electrode ingredient is more desirable in their being 0.04 g/cm³ or more and 0.16 g/cm³ or less .

[0089]

[Effect of the Invention] Since the solution retention of the electrolytic solution inside a negative electrode increases by including carbon black excellent in conductivity and solution retention in a negative electrode in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention so that clearly also from the above explanation, smooth lithium ion diffusion can be obtained between the particles of the graphite which is a negative-electrode active material. Since the internal resistance of a negative electrode is reduced since this becomes possible [preventing polarization inside a negative electrode], and the dope and dedope of the lithium to the graphite which is a negative-electrode active material can be made smooth, a deposit of the lithium to a

negative-electrode front-face top can be controlled at the time of high charge, and it becomes the thing excellent in the high charge-and-discharge property.

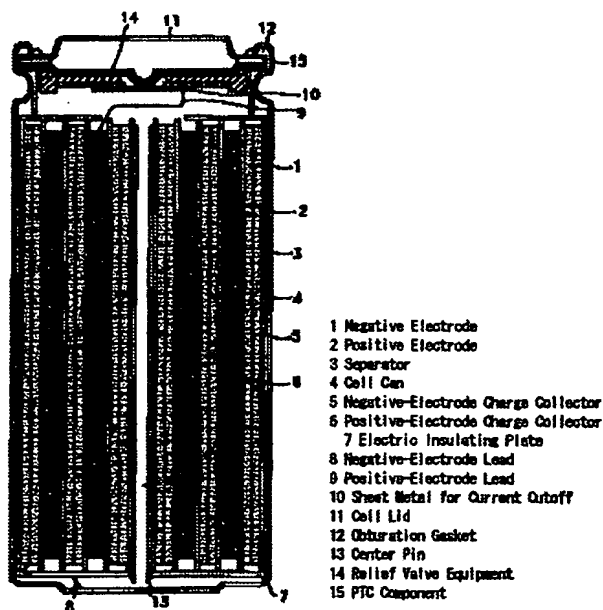
DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing the example of 1 configuration of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[Description of Notations]

1 Negative Electrode, 2 Positive Electrode, 3 Separator, 4 Cell Can, 5 Negative-Electrode Charge Collector, 6 Positive-Electrode Charge Collector, 7 Electric Insulating Plate, 8 Negative-Electrode Lead, 9 Positive-Electrode Lead, 10 Sheet Metal for Current Cutoff, 11 Cell Lid, 12 Obturation Gasket, 13 Center Pin, 14 Relief Valve Equipment, 15 PTC Component



* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.